

Kohlenwasserstoff-verbrückte Metallkomplexe, XII<sup>1)</sup>Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Alkin-Molybdän-Komplexe: Ein gezielter Weg zu Heterodimetalltetrahedranen MM'C<sub>2</sub> (M = Mo, W; M' = Re, Mn, W)Hans-Joachim Müller, Kurt Polborn<sup>2)</sup>, Manfred Steimann<sup>2)</sup> und Wolfgang Beck\*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Eingegangen am 18. April 1989

**Key Words:** Heterobimetallic complexes, alkyne-bridged / Carbonyl complexes / Molybdenum / Tungsten / Rhenium

Die Umsetzung der kationischen Alkin-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{L}^1)(\text{L}^2)\text{M}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ;  $\text{L}^2 = \text{C}_2\text{Me}_2, \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  oder  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  liefert die heterodimetallischen Tetrahedrane  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{M}'(\text{CO})_3\text{L}^1$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$ ) und  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{-}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ . Ebenso lassen sich in gezielter Weise aus  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2]^+$  oder  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  und  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  die Alkin-verbrückten Komplexe  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}$  aufbauen. Die Dimetalltetrahedrane enthalten stets eine semiverbrückende CO-Gruppe. Die Strukturen von  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_3\text{C-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{Re}(\text{CO})_4$  und  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_3\text{C-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  wurden röntgenographisch bestimmt.

Über die Synthese des ersten Dimetalltetrahedrans,  $(\text{OC})_3\text{Co}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ , wurde bereits 1954 berichtet<sup>3)</sup>. Die Bindungsverhältnisse in den zahlreichen zweikernigen Komplexen<sup>4)</sup> mit  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}$  oder mit „senkrechten“ Alkin-Brücken wurden aufgrund von MO-Berechnungen untersucht<sup>5)</sup>. In den letzten Jahren fanden Dikobalttetrahedrane in der Naturstoff-Chemie (Pauson-Khand-Reaktion<sup>6)</sup>) sowie zur Markierung von Steroiden<sup>7)</sup> Verwendung. Homodimetallische Tetrahedrane lassen sich auch zur Katalyse nutzen<sup>8)</sup>. Das erste heterodimetallische Tetrahedran mit einem  $\text{FeNiC}_2$ -Gerüst wurde von Yasufuku et al.<sup>9)</sup> beschrieben. Inzwischen ist eine Reihe von solchen Komplexen mit zwei verschiedenen Metallen bekannt<sup>10,11)</sup>, die meist aus bereits zwei- oder mehrkernigen Verbindungen und Alkin entstehen. Auch chirale Dimetalltetrahedrane mit vier verschiedenen Ecken sind bekannt<sup>11)</sup> und konnten in einigen Fällen in die Enantiomeren getrennt werden<sup>12)</sup>.

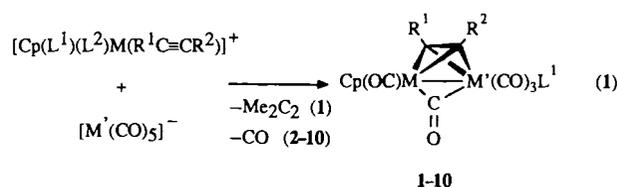
Im Zuge unserer Arbeiten über den Aufbau von Kohlenwasserstoff-verbrückten Zweikern-Komplexen durch Addition von Carbonylmetallaten an  $\pi$ -koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoff-Liganden<sup>1)</sup> fanden wir einen gezielten Weg zu Heterodimetalla-Tetrahedranen<sup>13)</sup>. Die Komplexe **1–16** bilden sich durch Umsetzung der Carbonylmetallate  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  bzw.  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  mit den kationischen Alkin-Molybdän-Komplexen  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2]^+$  bzw.  $[\text{Cp}(\text{L}^1)(\text{L}^2)\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  ( $\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{CO}$  bzw.  $\text{PR}_3$ ).

Hydrocarbon-Bridged Metal Complexes, XII<sup>1)</sup>. – Nucleophilic Addition of Carbonylmetallates to Cationic Alkyne Molybdenum Complexes: A Rational Way to Heterobimetallic Tetrahedranes MM'C<sub>2</sub> (M = Mo, W; M' = Re, Mn, Mo)

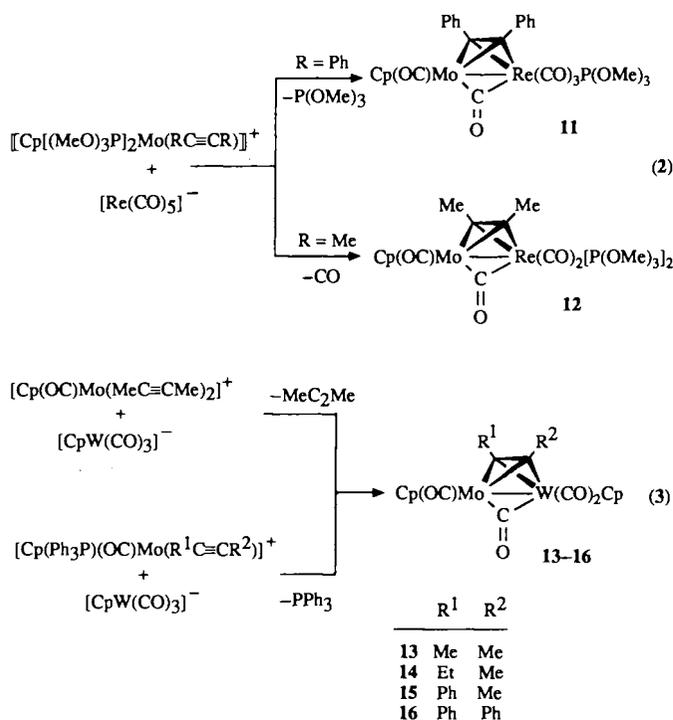
The reactions of cationic alkyne complexes  $\text{Cp}(\text{L}^1)(\text{L}^2)\text{M}(\text{RC}\equiv\text{CR})^+$  ( $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ;  $\text{L}^2 = \text{C}_2\text{Me}_2, \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) with  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  or  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  give heterobimetallic tetrahedranes  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{M}'(\text{CO})_3\text{L}^1$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$ ) and  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ . Similarly, the reaction of  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2]^+$  or  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  with  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  provides a rational synthesis of  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}$ . The dimetalltetrahedranes contain a semibridging CO group. The structures of  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_3\text{C-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{Re}(\text{CO})_4$  and  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_3\text{C-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  have been determined by X-ray crystallography.

Die Synthese<sup>14,15)</sup> und Reaktivität<sup>16)</sup> der Edukt-Kationen wurde vor allem von Green und Mitarbeitern<sup>14,16)</sup> eingehend studiert. Inzwischen wurde auch die Addition von neutralen Metallcarbonyl-Fragmenten  $\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) an neutrale, monomere Alkin-Komplexe beschrieben, die zu Di-

Schema 1



	M	M'	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>1</b>	Mo	Re	CO	C <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	Me	Me
<b>2</b>	Mo	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Ph	Ph
<b>3</b>	Mo	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Ph	Me
<b>4</b>	Mo	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Me	Me
<b>5</b>	Mo	Mn	PPh <sub>3</sub>	CO	Me	Me
<b>6</b>	Mo	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Me	Et
<b>7</b>	Mo	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Me	n-Pr
<b>8</b>	Mo	Re	PEt <sub>3</sub>	CO	Ph	Ph
<b>9</b>	Mo	Re	PMe <sub>2</sub> Ph	CO	Me	Me
<b>10</b>	W	Re	PPh <sub>3</sub>	CO	Me	Me



metallacyclobutenen oder Dimetalltetrahedranen führt<sup>17)</sup>. Während die Addition von CH<sub>3</sub> oder Hydrid an die Alkin-Liganden der kationischen Molybdän-Komplexe unter anderem  $\sigma$ -Alkenyl-Komplexen liefert<sup>18)</sup>, kommt es mit dem metallorganischen Nucleophilen  $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$  (M = Re, Mn) oder  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  zur Bildung der Dimetalltetrahedrane. Entscheidend für diesen Reaktionsverlauf ist offenbar, daß die Alkin-Liganden in den kationischen Komplexen formal als Drei-Elektronen-  $\langle$  in  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2]^+$   $\rangle$  oder Vier-Elektronen-Donoren  $\langle$  in  $[\text{CpL}_2\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$   $\rangle$  fungieren<sup>15d,16,19)</sup>. Unter Abspaltung eines Liganden erhalten die beiden Metallatome durch die Metall-Metall-Bindung und die Vier-Elektronen-Donor-Alkinbrücke jeweils die 18-Elektronen-Schale. Die Addition von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  oder  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]^-$  an den Zwei-Elektronen-Donor-Alkin-Liganden in  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})]^+$  liefert dagegen die  $\sigma, \sigma$ - $\eta^1: \eta^1$ -Alkin-verbrückten Komplexe des Typs M-C(R)=C(R)-M' (Lit.<sup>1b,20)</sup> gemäß Schema 2.

Schema 2



Einige Besonderheiten der Reaktionen nach den Gleichungen (1)–(3) sollen herausgestellt werden:

a) Die Eliminierung von CO und die Wanderung des Phosphan-Liganden vom Mo- zum Re-Atom und von CO-Liganden vom Re(W)- zum Mo-Atom erfolgt unter sehr milden Bedingungen. Möglicherweise verlaufen diese Reaktionen über 17- oder 19-Elektronen-Radikal-Komplexe, die sich durch Substitutionslabilität auszeichnen<sup>21)</sup>. Hierfür spricht auch die Bildung von erheblichen Mengen an  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  als Nebenprodukt.

b) Mit unsymmetrisch substituierten Alkinen lassen sich auf dem vorgestellten Weg in gezielter Weise chirale Dimetalltetrahedrane mit vier verschiedenen Ecken aufbauen.

c) Bei der Bildung von **11** und **12** ist ein sterischer Einfluß der Alkin-Substituenten auf den Reaktionsverlauf festzustellen. Mit 2-Butin wandern zwei P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden von Mo- zum Re-Atom, während die Phenylreste des Alkins den Austausch nur eines Phosphit-Liganden zulassen.

d) Bei der Reaktion von  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  mit  $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Mo}(\text{RC}\equiv\text{CR})]^+$  wird – wohl aus sterischen Gründen – nicht CO sondern der Phosphan-Ligand unter Bildung von **15** eliminiert.

e) Nach Arbeiten von Green und Mitarbeitern<sup>22)</sup> fungiert das Anion  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  im Gegensatz zu den Reaktionen mit  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  und  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  gegenüber den kationischen Alkin-Molybdän-Komplexen  $[\text{Cp}(\text{L})\text{Mo}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]^+$  als Reduktionsmittel: Es entstehen  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  und ein 17-Elektronen-Radikal<sup>22b)</sup>,  $\text{CpMo}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2$ , das dimere Komplexe mit C<sub>6</sub>- oder C<sub>8</sub>-Brücken liefert.

### Strukturen von 1–16

Alle Komplexe **1–16** enthalten „semiverbrückende“<sup>23)</sup> CO-Liganden, die im IR-Spektrum durch die Absorption bei 1750–1850 cm<sup>-1</sup> (**1–12**) bzw. bei 1825 cm<sup>-1</sup> (**13–16**) zu erkennen sind. Auch für die eingehend untersuchten homodimetallischen Verbindungen,  $\text{Cp}(\text{OC})\text{M}(\mu_2-\eta^2: \eta^2-\text{RC}\equiv\text{CR})\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}$  (M = Mo<sup>24,25)</sup>, W<sup>26)</sup>, die interessantes dynamisches Verhalten zeigen, sowie für eine Reihe von anderen Dimetalltetrahedranen<sup>8–10)</sup> wurden Semi-CO-Brücken festgestellt. Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegen **2–4**, **6** und **10** als Isomeren-Gemisch vor (vgl. auch Lit.<sup>13)</sup>). **13** und **16** zeigen bei Raumtemperatur zwei <sup>13</sup>C-NMR-Signale der CO-Gruppen für die chiralen Tetrahedrane **14** und **15** werden drei bzw. vier <sup>13</sup>C(CO)-Signale gefunden, die zwei Diastereomeren zugeordnet werden können. Ob die Semi-CO-Brücke in **13–16** am Mo- oder W-Atom sitzt, läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Die Strukturen

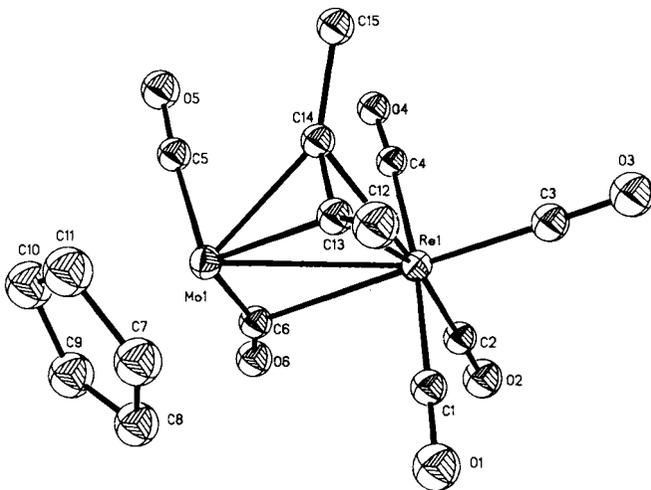


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

von **1**, **4**<sup>13)</sup>, **11**<sup>13)</sup> und **12** wurden röntgenographisch bestimmt (Abb. 1 und 2, Tab. 2–5). In Tab. 1 sind die Bindungsabstände im Tetrahedran-Gerüst zusammengestellt. Durch die Semi-CO- und die Alkin-Brücke ist der Mo–Re-Abstand in diesen Verbindungen kürzer als in Cp(OC)<sub>3</sub>Mo–Re(CO)<sub>5</sub> (312 pm)<sup>27)</sup> und in PhC≡(OC)<sub>4</sub>Mo–Re(CO)<sub>5</sub> (311 pm)<sup>28)</sup> und vergleichbar mit dem Metall–Metall-Abstand in CpMo(μ-CO)<sub>2</sub>Re(CO)Cp (296 pm)<sup>29)</sup>. Die C–C-Abstände des verbrückenden Alkins liegen in dem für Dimetalltetrahedrane erwarteten Bereich (130–140 pm)<sup>4)</sup>.

Nach dem hier vorgestellten Weg – die Umsetzung von Metall-Komplexen, deren Alkin-Liganden mehr als zwei

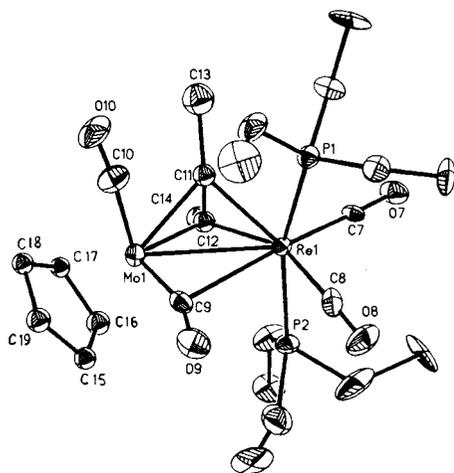


Abb. 2. Struktur von **12** im Kristall; die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Bindungsabstände [pm] im Tetrahedran-Gerüst von **1**, **4**, **11** und **12**

	Mo-Re	C-C	Mo-C	Mo-C'	Re-C	Re-C'
<b>1</b>	291.1(2)	128.4(17)	215.4(12)	219.6(11)	227.3(13)	237.1(12)
<b>4</b>	294.3(2)	133.3(8)	213.9(5)	221.5(4)	223.4(6)	225.7(6)
<b>11</b>	295.9(3)	139.3(3)	213(2)	224(2)	232(2)	234(3)
<b>12</b>	291.8(2)	131.3(9)	218.5(6)	214.2(6)	217.8(6)	218.1(6)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **1**

Re(1)–C(1)	196.0(13)	Re(1)–C(2)	191.6(13)	Re(1)–C(3)	191.7(14)
Re(1)–C(4)	201.3(12)	Re(1)–Mo(1)	291.1(2)	Re(1)–C(6)	257.2(13)
Re(1)–C(13)	227.3(13)	Re(1)–C(14)	237.1(12)	Mo(1)–C(5)	191.9(12)
Mo(1)–C(6)	197.9(13)	Mo(1)–C(7)	237.4(11)	Mo(1)–C(8)	236.8(11)
Mo(1)–C(9)	233.8(12)	Mo(1)–C(10)	232.5(12)	Mo(1)–C(11)	234.8(12)
Mo(1)–C(13)	215.4(12)	Mo(1)–C(14)	219.6(11)	C(12)–C(13)	151.8(19)
C(13)–C(14)	128.4(17)	C(14)–C(15)	149.5(17)		
C(1)–Re(1)–Mo(1)	85.8(4)	C(2)–Re(1)–Mo(1)	123.0(4)		
C(3)–Re(1)–Mo(1)	144.9(4)	C(4)–Re(1)–Mo(1)	89.9(3)		
C(1)–Re(1)–C(6)	91.1(5)	C(2)–Re(1)–C(6)	81.9(5)		
C(3)–Re(1)–C(6)	173.0(5)	C(4)–Re(1)–C(6)	81.6(4)		
Mo(1)–Re(1)–C(6)	41.7(3)	C(1)–Re(1)–C(13)	76.4(5)		
C(2)–Re(1)–C(13)	162.0(5)	C(3)–Re(1)–C(13)	98.3(5)		
C(4)–Re(1)–C(13)	105.1(5)	Mo(1)–Re(1)–C(13)	47.1(3)		
C(5)–Re(1)–C(13)	88.6(4)	C(1)–Re(1)–C(14)	108.2(5)		
C(2)–Re(1)–C(14)	158.5(5)	C(3)–Re(1)–C(14)	100.8(5)		
C(4)–Re(1)–C(14)	73.1(4)	Mo(1)–Re(1)–C(14)	47.8(3)		
C(5)–Re(1)–C(14)	73.1(4)	C(13)–Re(1)–C(14)	32.0(4)		
Re(1)–Mo(1)–C(5)	98.4(4)	Re(1)–Mo(1)–C(6)	59.9(4)		
C(5)–Mo(1)–C(6)	86.5(5)	Re(1)–Mo(1)–C(13)	50.7(3)		
C(5)–Mo(1)–C(13)	108.8(5)	C(6)–Mo(1)–C(13)	110.2(5)		
Re(1)–Mo(1)–C(14)	53.1(3)	C(5)–Mo(1)–C(14)	74.6(5)		
C(6)–Mo(1)–C(14)	105.2(5)	C(13)–Mo(1)–C(14)	34.3(4)		
C(1)–C(6)–Mo(1)	78.3(4)	Re(1)–C(13)–Mo(1)	82.2(4)		
Re(1)–C(13)–C(14)	78.2(8)	Mo(1)–C(13)–C(14)	74.6(7)		
C(12)–C(13)–C(14)	134.6(12)	Re(1)–C(14)–Mo(1)	79.1(4)		
Re(1)–C(14)–C(13)	69.8(8)	Mo(1)–C(14)–C(13)	71.0(7)		
C(13)–C(14)–C(15)	137.2(11)	Mo(1)–C(6)–O(6)	159.3(11)		

Elektronen liefern, mit verschiedenen Carbonylmetallaten oder auch mit neutralen, Elektronen-reichen Metallverbindungen – sollten sich weitere Alkin-verbrückte heterometallische Komplexe systematisch aufbauen lassen.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **12**

Re(1)–P(1)	234.4(2)	Re(1)–P(2)	239.2(2)
Re(1)–C(7)	186.8(6)	Re(1)–C(8)	189.7(8)
Re(1)–C(11)	217.8(6)	Re(1)–C(12)	218.1(6)
Mo(1)–C(9)	187.4(7)	Mo(1)–C(10)	195.9(8)
Mo(1)–C(11)	218.5(6)	Mo(1)–C(12)	214.2(6)
Mo(1)–C(15)	236.9(8)	Mo(1)–C(16)	235.3(8)
Mo(1)–C(17)	234.3(7)	Mo(1)–C(18)	229.5(7)
Mo(1)–C(19)	232.8(6)	C(11)–C(12)	131.3(9)
C(11)–C(13)	156(1)	C(12)–C(14)	153.0(8)
Mo(1)–Re(1)	291.8(2)		
P(1)–Re(1)–P(2)	162.73(6)	P(1)–Re(1)–C(7)	85.2(2)
P(1)–Re(1)–C(8)	82.6(2)	P(1)–Re(1)–C(11)	78.9(2)
P(1)–Re(1)–C(12)	113.5(2)	P(2)–Re(1)–C(7)	89.4(2)
P(2)–Re(1)–C(8)	82.2(2)	P(2)–Re(1)–C(11)	118.3(2)
P(2)–Re(1)–C(12)	83.6(2)	C(7)–Re(1)–C(8)	98.2(2)
C(7)–Re(1)–C(11)	102.5(2)	C(7)–Re(1)–C(12)	99.6(2)
C(8)–Re(1)–C(11)	150.3(2)	C(8)–Re(1)–C(12)	156.4(2)
C(11)–Re(1)–C(12)	35.0(2)	C(9)–Mo(1)–C(10)	88.7(3)
C(9)–Mo(1)–C(11)	103.1(2)	C(9)–Mo(1)–C(12)	110.1(2)
C(10)–Mo(1)–C(11)	74.8(3)	C(10)–Mo(1)–C(12)	109.5(3)
C(11)–Mo(1)–C(12)	35.3(3)	Mo(1)–C(9)–O(9)	161.4(5)
Mo(1)–C(10)–O(10)	174.2(7)	Re(1)–C(11)–Mo(1)	84.1(2)
Re(1)–C(11)–C(12)	72.6(4)	Re(1)–C(11)–C(13)	137.5(4)
Mo(1)–C(11)–C(12)	70.6(4)	Mo(1)–C(11)–C(13)	135.4(4)
C(12)–C(11)–C(13)	127.9(6)	Re(1)–C(12)–Mo(1)	85.1(2)
Re(1)–C(12)–C(11)	72.4(4)	Re(1)–C(12)–C(14)	136.9(4)
Mo(1)–C(12)–C(11)	74.1(4)	Mo(1)–C(12)–C(14)	131.9(4)
C(11)–C(12)–C(14)	131.4(6)		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. Ulrich Nagel danken wir für Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren und unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Alkin-Komplexe [Cp(R<sub>3</sub>P)(OC)Mo(RC<sub>2</sub>R)]BF<sub>4</sub><sup>14b)</sup>, [Cp(R<sub>3</sub>P)(OC)W(RC<sub>2</sub>R)]BF<sub>4</sub><sup>15b,16)</sup>, [CpMo(CO)(RC<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub><sup>14a)</sup> und [CpMo[P(O)Me]<sub>2</sub>(RC<sub>2</sub>R)]BF<sub>4</sub><sup>14b)</sup> wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Zur Darstellung von **2–4**, **7–9** siehe Lit.<sup>13)</sup>

**Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-MeC<sub>2</sub>Me)Re(CO)<sub>4</sub> (1)**: Zu einer gelbbraunen Suspension von 778 mg (2.02 mmol) [Cp(OC)Mo(MeC<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 5 ml THF (–77°C) wird unter Rühren die klare, orangefarbene Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] gegeben [in 10 ml THF; dargestellt aus 1.1 g (1.68 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> durch Na/Hg-Reduktion]. Nach ca. 20 min läßt sich IR-spektroskopisch kein Na[Re(CO)<sub>5</sub>] mehr nachweisen. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der braune Rückstand in Diethylether (5 ml) aufgenommen und auf eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O-Säule gegeben (Länge 20 cm, Durchmesser 1 cm; Woelm N Super I). Man eluiert mit Ether eine rotbraune Kopf-Fraktion (30 mg) die neben **1** weitere carbonylhaltige Komplexe enthält. Anschließend folgt als gelbes Eluat eine Lösung von **1**. Die gelbe Fraktion wird eingengt und das gelbbraune Pulver 5 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 144 mg (11%), Zers. ab 94°C. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν = 2080 cm<sup>-1</sup> s, 2071 w, 2032 w, 2016 s, 2004 s, 1995 vs, 1977 s, 1954 vs, 1944 s, 1922 w, 1916 m, 1803 s (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.64 (s, 5H, Cp), 244 (s, 6H, Me). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 232.2, 198.5, 189.8, 184.9 (CO), 92.7 (C=C), 92.3 (Cp), 17.4 (Me).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>MoRe (569.4) Ber. C 31.64 H 1.95  
Gef. C 31.65 H 2.06

**Cp(OC)<sub>2</sub>Mo(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-MeC<sub>2</sub>Me)Mn(CO)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub> (5)**: Aus 265 mg (0.69 mmol) Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> wird durch Natriumamalga-Reduktion eine hellgrüne Lösung (5 ml THF) von Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] dargestellt.

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 1

	x	y	z	U
Re (1)	1745 (1)	7144 (1)	6078 (1)	44 (1) *
C (1)	1245 (12)	7771 (9)	5353 (5)	54 (3)
O (1)	951 (11)	8148 (8)	4924 (5)	86 (3)
C (2)	3256 (11)	7858 (10)	6000 (6)	55 (3)
O (2)	4180 (11)	8308 (9)	5962 (5)	83 (3)
C (3)	2354 (13)	5912 (11)	5704 (6)	62 (3)
O (3)	2676 (10)	5165 (9)	5478 (5)	83 (3)
C (4)	2254 (11)	6694 (9)	6864 (5)	47 (3)
O (4)	2492 (8)	6483 (7)	7313 (3)	58 (2)
Mo (1)	-387 (1)	8141 (1)	6556 (1)	47 (1) *
C (5)	-165 (12)	7735 (9)	7335 (5)	53 (3)
O (5)	6 (10)	7432 (8)	7810 (4)	75 (3)
C (6)	1198 (12)	8844 (10)	6615 (5)	54 (3)
O (6)	1913 (9)	9484 (8)	6730 (4)	69 (3)
C (7)	-1916 (11)	8677 (9)	5912 (4)	84 (5)
C (8)	-1137	9549	5997	78 (4)
C (9)	-1200	9840	6580	89 (5)
C (10)	-2018	9146	6855	94 (5)
C (11)	-2461	8428	6442	92 (5)
C (12)	-912 (14)	6275 (11)	5526 (6)	73 (4)
C (13)	-249 (11)	6759 (10)	6027 (5)	51 (3)
C (14)	14 (11)	6447 (9)	6532 (5)	47 (3)
C (15)	-53 (12)	5444 (10)	6865 (5)	57 (3)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

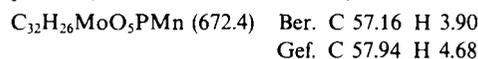
Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-3}$ ] von 12

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Re (1)	1444 (1)	2486 (1)	2187 (1)	27.8 (1)
Mo (1)	698 (1)	1851 (2)	507 (1)	38.1 (4)
P (1)	1795 (2)	621 (5)	2480 (4)	35 (1)
P (2)	1284 (2)	4627 (5)	2002 (4)	41 (1)
O (1)	1676 (4)	-460 (10)	1680 (10)	59 (4)
C (1)	1794 (8)	-520 (30)	820 (20)	86 (8)
O (2)	2255 (4)	700 (10)	2640 (10)	45 (4)
C (2)	2537 (6)	1320 (20)	3480 (20)	59 (7)
O (3)	1814 (4)	-50 (10)	3480 (10)	51 (4)
C (3)	2022 (7)	-1240 (20)	3820 (20)	72 (7)
O (4)	1069 (5)	5130 (20)	850 (10)	81 (6)
C (4)	1278 (9)	5640 (30)	290 (20)	120 (10)
O (5)	981 (4)	5130 (10)	2400 (10)	69 (4)
C (5)	846 (8)	6410 (20)	2300 (20)	75 (8)
O (6)	1675 (5)	5500 (10)	2360 (20)	98 (6)
C (6)	2003 (9)	5500 (30)	3460 (20)	90 (10)
C (7)	1696 (5)	2710 (20)	3590 (10)	30 (4)
O (7)	1845 (5)	2830 (10)	4450 (10)	57 (4)
C (8)	1867 (6)	3010 (20)	1800 (20)	47 (6)
O (8)	2125 (4)	3290 (20)	1520 (10)	70 (5)
C (9)	1144 (6)	2210 (20)	190 (10)	39 (5)
O (9)	1347 (4)	2450 (20)	-292 (9)	63 (4)
C (10)	800 (6)	100 (20)	390 (20)	57 (6)
O (10)	824 (5)	-920 (10)	290 (10)	75 (5)
C (11)	969 (6)	1190 (20)	2070 (10)	40 (5)
C (12)	825 (5)	2300 (20)	2060 (10)	39 (5)
C (13)	914 (7)	30 (20)	2650 (20)	55 (6)
C (14)	563 (5)	2830 (20)	2590 (20)	59 (6)
C (15)	16 (7)	2340 (20)	130 (20)	66 (7)
C (16)	220 (7)	3440 (30)	140 (20)	71 (8)
C (17)	359 (6)	3380 (20)	-660 (20)	67 (8)
C (18)	258 (6)	2210 (20)	-1120 (20)	63 (7)
C (19)	43 (6)	1580 (20)	-650 (20)	62 (7)

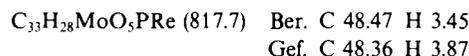
$$B_{\text{eq}} = (4/3) \times [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos\gamma) \times B(1,2) + ac(\cos\beta) \times B(1,3) + bc(\cos\alpha) \times B(2,3)]$$

Diese wird bei 15°C einer Suspension (5 ml THF) von 693 mg (1.17 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$  zugesetzt. Nach 10 min. Reaktionsdauer senkt man die Temperatur des Reaktionskolbens auf -10°C und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Alle weiteren Schritte sollten zwischen -10 und 0°C durchgeführt werden, da sich 5 bei höheren Temperaturen rasch unter Bildung [unter anderem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ] zersetzt. 5 wird in Dichlormethan gelöst, die

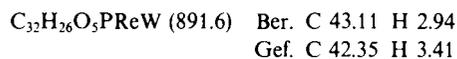
Lösung zentrifugiert und in ein weiteres Schlenkrohr übergeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein orangebraunes Pulver zurück, das noch dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und dann bei 0°C i. Hochvak. getrocknet wird; Ausb. 424 mg (54%, optimiert), Zers. ab 120°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu = 2090 \text{ cm}^{-1}$  vw, 2056 m, 2019 m, 1973 s, 1936 vs, 1921 (sh), 1877 m, 1810 m, br. (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.15$  (m, 15H, Ph), 5.28 (s, 5H, Cp), 2.70 (s, 6H, Me). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (THF):  $\delta = 68.4, 88.3$ .



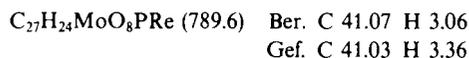
$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{-EtC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  (6): Zu einer violetten Suspension von 897 mg (1.48 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2(\text{EtC}_2\text{Me})]\text{BF}_4$  in 3 ml THF wird bei -30°C eine Lösung von  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  [aus 804 mg  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ] in 5 ml THF gegeben, wobei die Farbe sofort nach Gelbbraun umschlägt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Ether eluiert. Einengen der Ether-Lösungen liefert ein gelbes Pulver, das 4 h bei 55°C i. Hochvak. getrocknet wird; Ausb. 750 mg (62%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu = 2079 \text{ cm}^{-1}$  w, 2039 m, 2021 vw, 1985 m, 1951 vs, 1902 s, br., 1761 m, br. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.30, 5.35$  (s, 5H, Cp), 3.09 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.97 (s, 3H, Me), 1.18 (t, 3H, Me). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 16.5$ .



$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  (10): 144 mg (0.2 mmol) des roten  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{W}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeC}_2\text{Me})]\text{PF}_6$  werden in 3 ml THF digeriert und auf -60°C gekühlt. Zu dieser Suspension wird eine THF-Lösung (5 ml) von aus 111 mg (0.17 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  synthetisiertem  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  gegeben. Bei -40°C setzt die Reaktion ein, was an dem Farbumschlag von Dunkelrot nach Gelborange erkannt werden kann. Nach 30 min ist die Reaktion beendet. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. führt zu einem gelbbraunen Schaum, der in 5 ml Dichlormethan digeriert wird. Dabei geht 10 in Lösung. Man extrahiert fünfmal und engt die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen zur Trockne ein. Der gelbbraune Rückstand wird mit Ether gewaschen und dann 4 h i. Hochvak. (80°C) getrocknet; Ausb. 22 mg (12%), Zers. ab 171°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu = 2077 \text{ cm}^{-1}$  w, 2032 m, 2024 (sh), 1992 w, 1956 vs, 1899 s, br., 1750 m, br. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.32\text{--}7.65$  (m, 15H, Ph), 5.34, 5.41 (s, 5H, Cp), 2.86, 2.96 (s, 3H, Me). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 17.1$ .



$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{-PhC}_2\text{Ph})\text{Re}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$  (11): Aus 270 mg (0.41 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 5 ml THF durch Natriumamalgam-Reduktion eine  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese tropft man zu einer bläulichen Suspension von 490 mg (0.73 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{PhC}_2\text{Ph})]\text{BF}_4$  in 8 ml THF. Nach 1 stdg. Erwärmen dieser Lösung auf 30–35°C entfernt man das THF i. Vak. und nimmt in Dichlormethan (zweimal 5 ml) auf. Nicht in Lösung gehendes  $\text{NaBF}_4$  wird abzentrifugiert und nach Abpipettieren der Produktlösung verworfen. Einengen zur Trockne liefert 11, das noch durch fünfmaliges Waschen mit kaltem Ether (0–10°C) gereinigt werden muß; Ausb. 360 mg (63%), Zers. ab 107°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu = 2114 \text{ cm}^{-1}$  w, 2026 s (sh), 2012 s, 1976 vs, 1935 m, 1900 s, 1848 m (sh) (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.2\text{--}7.32$  (m, 10H, 2 Ph), 5.26 (s, 5H, Cp), 3.61 (d, 9H, 3 Me);  $^3J_{\text{P,H}} = 11.7 \text{ Hz}$ . —  $^{31}\text{P-NMR}$  (32.4 MHz, THF):  $\delta = 121.0$ .



$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  (12): Zu einer tiefvioletten Suspension von 583 mg (1.06 mmol)

$Cp(OC)Mo[P(OMe)_3]_2(MeC_2Me)BF_4$  in 10 ml THF wird bei 0 °C eine aus 576 mg (0.88 mmol)  $Re_2(CO)_{10}$  synthetisierte  $Na[Re(CO)_5]$ -Lösung in 10 ml THF gegeben. Nach 10 min entfernt man i. Vak. das THF von der nun dunkelbraunen Lösung. Der erhaltene Rückstand wird in 5 ml Ether digeriert und auf eine mit Ether gefüllte  $Al_2O_3$ -Säule (Woelm N Super I; Füllhöhe an  $Al_2O_3$  ca. 25 cm, Durchmesser 1 cm) übergeführt. Mit 200–300 ml Ether läßt sich eine gelbe Produktbande eluieren. Nach Einengen des Lösungsmittels wird **12** i. Vak. bei 55 °C getrocknet, dabei sublimiert  $Re_2(CO)_{10}$  ab; Ausb. 168 mg (21%). — IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu = 2115\text{ cm}^{-1}$  w, 2027 w, 1975 vs, 1922 s, 1891 s, 1768 m (CO). —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 2.48$  (s, br., 6H, Me), 3.48 (t, 18H, OMe);  $^3J_{P,H} = 10.7$  Hz; 5.14 (s, Cp, 5H). —  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 17.8$  (Me), 31.0 (OMe), 92.3 (Cp), 92.7 (CO), 206.8, 237.0, 238.1, 241.7. —  $^{31}P$ -NMR (32.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 116.3$ .

$C_{19}H_{29}MoO_{10}PRe$  (761.5) Ber. C 29.97 H 3.84  
Gef. C 30.04 H 3.43

$Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-MeC_2Me)W(CO)_2Cp$  (**13**): 1.6 g (2.64 mmol)  $[Cp(OC)Mo(PPh_3)(MeC_2Me)]BF_4$  werden bei Raumtemp. in 15 ml THF vorgelegt und mit 940 mg (2.64 mmol)  $Na[W Cp(CO)_3]$  versetzt. Im Verlauf von 24 h schlägt die Farbe der Suspension von Violett nach intensiv Dunkelrot um. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Die Reinigung des roten, öligen Rückstands erfolgt über eine  $Al_2O_3$ -Säule (Woelm N Super I, Säulenlänge 25 cm, Durchmesser 1 cm) mit THF als Laufmittel. Die erste Fraktion enthält allein **13**; die folgenden braunen Fraktionen können verworfen werden. Von der dunkelroten Produktfraktion entfernt man das THF i. Vak., nimmt den Rückstand in 10 ml Methanol auf und überschichtet mit 15 ml Pentan. Durch Kühlen auf  $-20^\circ C$  erhält man rote Kristalle von **13**, die noch mehrere Stunden i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 230 mg (15%), Zers. ab 55 °C. — IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu = 1976\text{ cm}^{-1}$  s, 1940 w (sh), 1904 vs, 1823 m, br. (CO). —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.50$  (s, 6H, Me), 4.78 (s, 5H, Cp), 4.86 (s, 5H, Cp). —  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 22.0$  (Me), 72.8 (CMe), 89.4 (Cp), 91.4 (Cp), 218.5 (CO, Brücke), 230.8 (CO, terminal).

$C_{18}H_{16}MoO_4W$  (576.1) Ber. C 37.53 H 2.80  
Gef. C 38.17 H 3.20

**13** wird auch durch Vereinigen äquimolarer Mengen von  $Na[W(CO)_3Cp]$  und  $[Cp(OC)Mo(MeC_2Me)_2]BF_4$  bei Raumtemp. in THF erhalten. Nach 24 h erfolgt Farbumschlag von Gelbbraun nach Dunkelrot. Aufarbeitung wie voranstehend beschrieben.

$Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-EtC_2Me)W(CO)_2Cp$  (**14**): 590 mg (0.97 mmol)  $[Cp(OC)Mo(PPh_3)(EtC_2Me)]BF_4$  wird in THF bei  $-35^\circ C$  vorgelegt und mit  $Na[W Cp(CO)_3]$  (410 mg, 1.15 mmol) versetzt. Zunächst wird 30 min bei  $-30^\circ C$ , dann 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Einengen der roten Lösung nimmt man den öligen, rotbraunen Rückstand in Dichlormethan (5 ml) auf; dabei bleibt  $NaBF_4$  ungelöst zurück und kann nach dreimaligem Waschen mit Dichlormethan (je 5 ml) verworfen werden. Die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Phasen engt man auf ca. 3 ml ein. Durch Überschichten dieser Lösung mit Methanol und Kühlen auf  $-20^\circ C$  erhält man rote Kristalle von **14**, die noch 5 h i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 75 mg (13%), Zers. ab 220 °C. — IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu = 1975\text{ cm}^{-1}$  s, 1955 w (sh), 1902 vs, 1821 m, br. (CO). —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 0.80$  (t, 3H, Me), 2.64 (q, 2H,  $CH_2$ ), 2.76 (s, 3H, Me), 5.16 (s, 5H, Cp), 5.25 (s, 5H, Cp). —  $^{13}C$ -NMR (22.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 16.2$  ( $CH_2CH_3$ ), 23.5 ( $CH_3Me$ ), 28.7 ( $CCH_3$ ), 89.2 (CMe), 90.0 (Cp), 91.0 (CMe), 91.8 (Cp), 217.7 (CO), 219.9 (CO, Brücke), 230 (CO, terminal), 232.1 (CO, terminal).

$C_{19}H_{18}MoO_4W$  (590.1) Ber. C 38.67 H 3.07  
Gef. C 39.17 H 3.10

$Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-PhC_2Me)W(CO)_2Cp$  (**15**): Zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten rotvioletten Suspension von 1.70 g (2.6 mmol)  $[Cp(OC)Mo(PPh_3)(PhC_2Me)]BF_4$  in 10 ml THF werden 930 mg (2.6 mmol)  $Na[W Cp(CO)_3]$  zugesetzt. Nach 2 h bei  $-78^\circ C$  läßt man auf 0 °C erwärmen und rührt 4 h. Dann wird das Solvens i. Vak. entfernt und der rotbraune Rückstand mit  $CH_2Cl_2$  versetzt. Vom  $NaBF_4$  wird abzentrifugiert. Nach dreimaligem Waschen des  $NaBF_4$ -Rückstands mit  $CH_2Cl_2$  (je 5 ml) wird dieser verworfen. Die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Phasen werden auf 3 ml eingengt und mit Methanol (ca. 20 ml) überschichtet. Beim Abkühlen auf  $-20^\circ C$  fällt **15** als mikrokristallines, rotbraunes Pulver aus; Ausb. 300 mg (18%), Zers. ab 154 °C. — IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu = 1982\text{ cm}^{-1}$  s, 1912 vs, 1827 m, br. (CO). —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.67$  (s, 3H, Me), 4.79 (s, 5H, Cp), 4.82 (s, ?), 4.84 (s, 5H, Cp), 7.07–7.39 (m, 5H, Ph). —  $^{13}C$ -NMR (22.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 23.8$  (Me), 58.6 (?), 77.7 (CMe), 90.6 (Cp), 90.9 (CPh), 92.5 (Cp), 125.5, 128.5, 130.5, 146.4 (Ph), 217.9 (CO, Brücke), 218.5 (CO, Brücke), 230.6 (CO, terminal), 231.3 (CO, terminal).

$C_{23}H_{18}MoO_4W$  (638.2) Ber. C 43.29 H 2.84  
Gef. C 43.34 H 3.28

$Cp(OC)_2Mo(\mu-\eta^2:\eta^2-PhC_2Ph)W(CO)_2Cp$  (**16**): 1.05 g (1.47 mmol)  $[Cp(OC)Mo(PPh_3)(PhC_2Ph)]BF_4$  werden einer bei 0 °C gerührten Suspension von  $Na[W Cp(CO)_3]$  (in 10 ml THF; 525 mg; 1.47 mmol) zugesetzt. Zunächst rührt man 2 h bei 0 °C, dann 2 h bei Raumtemp. Die mittlerweile dunkelrote, klare Lösung wird auf 3 ml eingengt und auf eine mit THF gefüllte  $Al_2O_3$ -Säule (Woelm N Super I; Füllhöhe an  $Al_2O_3$  ca. 25 cm, Durchmesser 1 cm) gegeben. Während sich **16** als erste Fraktion mit THF (ca. 150 ml) von der Säule eluieren läßt, können die sehr langsam wandernde graue (zweite) und grüne (dritte) Fraktion verworfen werden. Die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Lösungen engt man auf ca. 5 ml ein und überschichtet mit 20 ml Methanol. Bei  $-20^\circ C$  bilden sich im Verlauf von 24 h dunkelrote Kristalle, die noch 4 h i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 150 mg (15%), Zers. bei 400 °C. — IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu = 1985\text{ cm}^{-1}$  s, 1953 w, 1918 vs, 1832 m (CO). —  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 5.17$  (s, 5H, Cp), 5.30 (s, 5H, Cp), 6.96–7.24 (m, 10H, 2 Ph). —  $^{13}C$ -NMR (22.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 72.0$  (CPh), 91.3 (Cp), 93.3 (Cp), 125.7–133.8 (Ph), 218.2 (CO, Brücke), 229.1 (CO, terminal).

$C_{28}H_{20}MoO_4W$  (700.3) Ber. C 48.03 H 2.88  
Gef. C 48.03 H 3.03

**Kristallstrukturbestimmung von 1<sup>30</sup>**: Die Verbindung **1** wurde aus Hexan durch Abkühlen auf  $-20^\circ C$  kristallisiert und ein Bruchstück der Größe  $0.2 \times 0.1 \times 0.15$  mm i. Vak. in ein Markröhrchen eingeklebt. — **Kristalldaten**:  $C_{15}H_{11}MoO_6Re$ ,  $M = 569.4$  g/mol, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 1111.2(3)$ ,  $b = 1268.9(4)$ ,  $c = 2349.1(9)$  nm,  $V = 3.312\text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.28\text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 81.9\text{ cm}^{-1}$ . — **Datensammlung und Auswertung**: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30 °C,  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich  $4-50^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit  $6-30^\circ/\text{min}$ . (Minimum bei  $I < 400$ , Maximum bei  $I > 3000$  counts/s); 5315 Reflexe gemessen ( $+h, +k, \pm l$ ), zu 2761 unabhängigen gemittelt ( $R_{\text{Merge}} = 0.0367$ ), davon 2241 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], empirische Absorptionskorrektur anhand von 360 Messungen im  $\psi$ -Scan (max. relative Transmission 0.568). — **Strukturanalyse und Verfeinerung**: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 94 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt,  $R = 0.0525$ ,  $R_w = 0.0641$  [ $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2)$ ], maximale Restelektronendichte  $1.19\text{ e} \times \text{Å}^{-3}$ , minimale Restelektronendichte  $0.85\text{ e} \times \text{Å}^{-3}$ .

**Kristallstrukturbestimmung von 12<sup>30</sup>**: Ein Kristall der Größe  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm wurde in ein Markröhrchen geklemmt und bei 21 °C vermessen. — **Kristalldaten**:  $C_{19}H_{29}MoO_{10}P_2Re$ ,  $M =$

761.5 g/mol, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 3608.4(8)$ ,  $b = 1088.7(2)$ ,  $c = 1427.9(4)$  pm,  $\beta = 112.5(2)^\circ$ ,  $V = 5.182 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.95 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 53.7 \text{ cm}^{-1}$ . — *Datensammlung und Auswertung*: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur  $21^\circ\text{C}$ ,  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich  $4-42^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit maximal  $30 \text{ s/Reflex}$ , Scan-Breite  $0.95^\circ + 0.35 \cdot \tan\theta$ ; 3142 Reflexe gemessen ( $\pm h, +k, +l$ ), zu 3106 unabhängigen gemittelt, davon 2019 beobachtet [ $I > 3\sigma(I)$ ], empirische Absorptionskorrektur konnte nicht gemessen werden, da sich der Kristall zersetzte. — *Strukturanalyse und Verfeinerung*: Lösung mit dem MULTAN-80-Programmsystem, Verfeinerung mit dem SHELXTL-76-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 298 Parameter verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome weggelassen,  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.055$  [ $w = 1/(\sigma^2(F))$ ].

## CAS-Registry-Nummern

1: 120881-26-7 / 5: 120881-27-8 / 6: 120881-28-9 / 10: 120854-04-8 / 11: 103671-18-7 / 12: 120881-29-0 / 13: 115111-75-6 / 14: 115111-74-5 / 15: 115111-73-4 / 16: 120854-06-0 / [Cp(OC)Mo(MeC<sub>2</sub>Me)]BF<sub>4</sub>: 66615-15-4 / Na[Re(CO)<sub>5</sub>]: 33634-75-2 / Na[Mn(CO)<sub>5</sub>]: 13859-41-1 / [Cp(OC)Mo(PPh<sub>3</sub>)(MeC<sub>2</sub>Me)]BF<sub>4</sub>: 78110-74-4 / [Cp(OC)Mo(PPh<sub>3</sub>)(EtC<sub>2</sub>Me)]BF<sub>4</sub>: 78090-84-3 / [Cp(OC)W(PPh<sub>3</sub>)(MeC<sub>2</sub>Me)]PF<sub>6</sub>: 120854-03-7 / [Cp(OC)Mo[P(OMe)<sub>3</sub>](PhC<sub>2</sub>Ph)]BF<sub>4</sub>: 120854-08-2 / [Cp(OC)Mo[P(OMe)<sub>3</sub>](MeC<sub>2</sub>Me)]BF<sub>4</sub>: 120854-10-6 / Na[WCo(CO)<sub>3</sub>]: 12107-36-7 / [Cp(OC)(PPh<sub>3</sub>)(PhC<sub>2</sub>Me)]BF<sub>4</sub>: 78090-86-5 / [Cp(OC)Mo(PPh<sub>3</sub>)(PhC<sub>2</sub>Ph)]BF<sub>4</sub>: 78090-78-5

- <sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: <sup>1a)</sup> W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255. — <sup>1b)</sup> W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. — <sup>1c)</sup> H. J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1387, und dort zit. Lit.
- <sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalyse.
- <sup>3)</sup> H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. Wotiz, H. R. Markby, I. Wenda, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1457.
- <sup>4)</sup> J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135.
- <sup>5)</sup> D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.
- <sup>6)</sup> P. L. Pauson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5855; P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* [A. de Meijere, H. tom Dieck (Eds.)], Springer, Berlin 1988.
- <sup>7)</sup> M. Savignac, G. Jaouen, Ch. A. Rodger, R. E. Perrier, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2328; M. Gruselle, S. Greenfield, G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1353.
- <sup>8)</sup> Vgl. z. B. W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.* **93** (1960) 103; W. Strohmeier, H. Grübel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 807; E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2090.
- <sup>9)</sup> K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 2664; K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) C 28.
- <sup>10)</sup> B. H. Freeland, J. E. Hux, N. C. Payne, K. G. Tyers, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 693; J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, F. G. A. Stone, *Polyhedron* **4** (1985) 1135; S. D. Jensen, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **5** (1986) 1690.
- <sup>11)</sup> G. Jaouen, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1** (1982) 225; I. T. Horvath, L. Zsolnai, G. Huttner, *Organometallics* **5** (1986) 180; P. J. Manning, L. K. Peterson, *Inorg. Chim. Acta* **88** (1984) L 5; M. C. Azar, M. J. Chetcuti, Ch. Eigenbrot, K. A. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7209; M. J. Chetcuti, Ch. Eigenbrot, K. A. Green,

- Organometallics* **6** (1987) 2298; Th. M. Wido, G. H. Young, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, *Organometallics* **7** (1988) 452; M. J. Chetcuti, K. A. Green, *Organometallics* **7** (1988) 2450.
- <sup>12)</sup> H. Brunner, M. Muschiol, *J. Organomet. Chem.* **248** (1983) 233; vgl. auch R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 683.
- <sup>13)</sup> Kurzmitteilung: W. Beck, H.-J. Müller, U. Nagel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 734.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> M. Bottrill, M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5795; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2365. — <sup>14b)</sup> S. R. Allen, P. K. Baker, St. G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 873.
- <sup>15)</sup> Andere Methoden zur Darstellung: <sup>15a)</sup> W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1214. — <sup>15b)</sup> P. L. Watson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2055. — <sup>15c)</sup> J. W. Faller, H. H. Murray, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) 171. — <sup>15d)</sup> K. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **222** (1981) 251, und dort zitierte Lit.
- <sup>16)</sup> M. Green, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 93; *Polyhedron* **5** (1986) 427.
- <sup>17)</sup> M. R. Gagne, J. Takats, *Organometallics* **7** (1988) 561.
- <sup>18)</sup> St. R. Allen, P. K. Baker, St. G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 927; St. R. Allen, M. Green, N. C. Norman, K. E. Paddick, A. G. Orpen, *ibenda* **1983**, 1625.
- <sup>19)</sup> L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1318; J. L. Templeton, P. B. Winston, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7713; K. Tatsumi, R. Hoffmann, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 466; K. A. Mead, H. Morgan, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 271. Übersicht: J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **29** (1989) 1.
- <sup>20)</sup> J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- <sup>21)</sup> D. Astruc, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1189; M. C. Baird, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1217; D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 855; B. Olbrich-Deussner, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) 335.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1269; M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2455; M. Green, N. K. Jetha, R. J. Mercer, N. C. Norman, A. G. Orpen, *ibenda* **1988**, 1843. — <sup>22b)</sup> D. Pufahl, W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Organometallics* **8** (1989) 412.
- <sup>23)</sup> F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **21** (1976) 1; R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 805; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.
- <sup>24)</sup> W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5764; J. A. Beck, S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 195; R. F. Gerlach, D. N. Duffy, M. D. Curtis, *Organometallics* **2** (1983) 1172; M. D. Curtis, *Polyhedron* **6** (1987) 759.
- <sup>25)</sup> P. Bougeard, S. Peng, M. Mlekuz, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 383.
- <sup>26)</sup> D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, B. Fischer, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 41.
- <sup>27)</sup> Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobava, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **172** (1967) 107.
- <sup>28)</sup> E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank, F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 157.
- <sup>29)</sup> R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6928.
- <sup>30)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.